

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2004-228045

(43) Date of publication of application : 12.08.2004

(51) Int.Cl.

H01M 2/34
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number : 2003-017918

(71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing : 27.01.2003

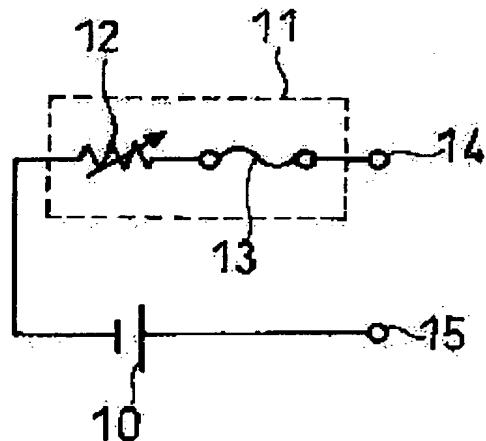
(72) Inventor : YOSHIZAWA KOJI
SAITO KOJI
SHIRASAWA KATSUYUKI
OTA KUNIYUKI

(54) BATTERY PACK

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensively manufacturable battery pack for a lithium ion secondary battery, having a high level of safety.

SOLUTION: This battery pack is composed of a lithium ion secondary battery and a current interrupting element to protect the secondary battery. The secondary battery is composed of a positive electrode, a negative electrode, a separator intervening between the positive electrode and the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte, and the current interrupting element is composed of a resetting type element and a non-resetting type element. The resetting type element is connected to the non-resetting type element in series, and the operating temperature of the non-resetting element is not less than 90° C and less than 150° C.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-228045

(P2004-228045A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

6

(51) Int.C1.⁷

HO 1M 2/34
HO 1M 4/02
HO 1M 4/58
HO 1M 10/40

F 1

HO 1M 2/34
HO 1M 4/02
HO 1M 4/58
HO 1M 10/40

テーマコード(参考)

5 H 022
5 H 029
5 H 050

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日

特願2003-17918 (P2003-17918)
平成15年1月27日 (2003.1.27)

(71) 出願人

000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人

100072431
弁理士 石井 和郎

(74) 代理人

100117972
弁理士 河崎 健一

(72) 発明者

芳澤 浩司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者

齋藤 幸司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

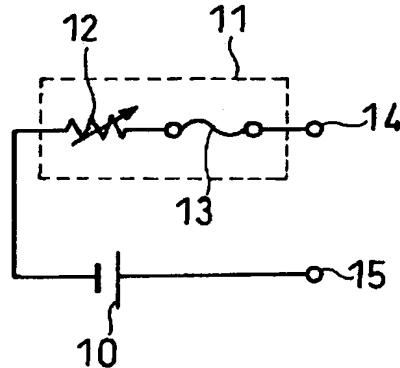
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電池パック

(57) 【要約】

【課題】安価で製造可能であり、かつ、高度な安全性を有するリチウムイオン二次電池の電池パックを提供する。

【解決手段】リチウムイオン二次電池および前記二次電池を保護する電流遮断素子からなる電池パックであって、前記二次電池が、正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータおよび非水電解質からなり、前記電流遮断素子が、復帰型素子および非復帰型素子からなり、前記復帰型素子と前記非復帰型素子とが、直列に接続されており、前記非復帰型素子の作動温度が、90°C以上150°C未満である電池パック。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン二次電池および前記二次電池を保護する電流遮断素子からなる電池パックであって、前記二次電池が、正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータおよび非水電解質からなり、前記電流遮断素子が、復帰型素子および非復帰型素子からなり、前記復帰型素子と前記非復帰型素子とが、直列に接続されており、前記非復帰型素子の作動温度が、90°C以上150°C未満である電池パック。

【請求項2】

前記復帰型素子が、バイメタル素子、形状記憶合金素子またはPTC素子からなり、前記非復帰型素子が、温度ヒューズまたはパターンヒューズからなる請求項2記載の電池パック。

【請求項3】

前記非復帰型素子の作動温度が、90°C以上130°C未満である請求項1記載の電池パック。

【請求項4】

前記正極が、リチウム、コバルトおよびマグネシウムを含む複合酸化物からなる請求項1記載の電池パック。

【請求項5】

前記複合酸化物が、一般式： $Li_xCo_{1-x-y}Mg_xM_yO_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、前記一般式に含まれるx、yおよびzは、それぞれ $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.03$ および $0.97 \leq z \leq 1.02$ を満たす請求項4記載の電池パック。

【請求項6】

前記非水電解質が、非水溶媒および前記非水溶媒に溶解する溶質からなり、前記非水溶媒が、エチレンカーボネートおよびγ-アーピチロラクトンを含む請求項1記載の電池パック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池および前記二次電池を保護する電流遮断素子からなる電池パックに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の携帯電子機器の普及に伴い、機器の電源として、エネルギー密度が高く、高出力なリチウムイオン二次電池の開発が進んでいる。しかし、リチウムイオン二次電池は、リチウム塩を溶解させた非水溶媒を電解質として含んでいるため、短絡や破損により電池に大電流が流れたり、電池が過充電状態になったりすると、電池温度が急上昇して熱暴走に至る可能性がある。

【0003】

そこで、リチウムイオン二次電池を収納する電池パック内に、保護回路（以下、SU回路という。）を内蔵させたり、SU回路の故障時に作動するPTC（Positive Temperature Coefficient）素子、温度ヒューズなどの電流遮断素子が、パックアップとして用いられたりする。しかし、SU回路は高価であり、構造も複雑であるため、より安価で簡易な構造の回路が望まれている。

【0004】

一方、復帰型素子および非復帰型素子を直列に接続した簡易な構造の電流遮断素子が提案されており、その軽量化および小型化が進められている（特許文献1参照）。復帰型素子には、PTC素子、形状記憶合金素子（以下、SMA素子という。）などが用いられており（特許文献2参照）、電流を遮断する機能を有するとともに、その後、電流を復活させる機能を有する。

非復帰型素子には、温度ヒューズやパターンヒューズが用いられており、復帰型素子が短絡状態で故障したときに、完全に電流を遮断するためのバックアップとして機能する。

【0005】

【特許文献1】

特開2002-150918号公報（図1、2）

【特許文献2】

特開2001-283828号公報（請求項8）

【0006】

【発明が解決しようする課題】

しかし、急激に過酷な温度条件に暴露された場合など、電池の使用雰囲気によっては、非復帰型素子が、復帰型素子よりも先に作動してしまうことがある。そのような場合には、たとえ電池性能に問題がなくても、もはや電池を使用することができなくなるという不都合が生じる。これを防止する観点から、上記従来の非復帰型素子の作動温度は、150°C以上に設定されている。ところが、非復帰型素子の作動温度をこのように高温に設定した場合、非復帰型素子が復帰型素子よりも先に作動してしまうことは防止できても、非復帰型素子の作動によっては、もはや熱暴走を抑止できない場合がある。

【0007】

そこで、正極材料や非水電解質を最適化することにより、過充電状態の電池の耐熱性を高めるという方針も考えられる。しかし、電池の温度が一旦150°C程度まで上昇してしまうと、そのような最適化の意味も薄れ、熱暴走を抑止できない可能性がある。

一方、リチウムイオン二次電池においては、一旦、電池温度が90°C以上に上昇した場合、その電池を再使用しても十分な性能を期待することができない。したがって、復帰型素子が作動する前に非復帰型素子が作動したとしても、実際上の不利益は生じないと考えられる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記実情に鑑み、高度な安全性を有しながらも、安価で製造可能なリチウムイオン二次電池の電池パックを提供するためになされたものである。

すなわち、本発明は、リチウムイオン二次電池および前記二次電池を保護する電流遮断素子からなり、前記二次電池が、正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータおよび非水電解質からなり、前記電流遮断素子が、復帰型素子および非復帰型素子からなり、前記復帰型素子と前記非復帰型素子とが、直列に接続されており、前記非復帰型素子の作動温度が、90°C以上150°C未満である電池パックに関する。

前記非復帰型素子の作動温度は、好ましくは90°C以上140°C以下、さらに好ましくは90°C以上130°C以下である。

【0009】

前記復帰型素子には、例えば、バイメタル素子、SMA素子またはPTC素子を用いることができ、前記非復帰型素子には、例えば、温度ヒューズまたはパターンヒューズを用いることができる。

【0010】

前記正極は、リチウム、コバルトおよびマグネシウムを含む複合酸化物からなることが好ましい。前記複合酸化物は、一般式： $Li_xCo_{1-x-y}Mg_xMyO_2$ で表され、前記一般式に含まれる元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、前記一般式に含まれるx、yおよびzは、それぞれ $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.03$ および $0.97 \leq z \leq 1.02$ を満たすことが好ましい。

このような正極活物質を用いることにより、正極の過充電安定性が高められるため、電池パックの安全性がさらに高められる。

【0011】

前記非水電解質は、非水溶媒および前記非水溶媒に溶解する溶質からなり、前記非水溶媒が、エチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンを含むことが好ましい。このような非水電解質を用いることにより、電池の過充電安定性が高められるため、電池パックの安全性がさらに高められる。

非復帰型素子の作動温度を150°C未満に設定した電流遮断素子を用いた上で、さらに、上記正極と上記非水電解質とを用いることにより、SU回路を用いることなく、熱暴走を確実に抑止することが可能になる。

【0012】

【発明の実施の形態】

復帰型素子としてPTC素子を用いた電流遮断素子を具備する電池パックの一例について、図1～4を参照しながら説明する。ただし、復帰型素子には、PTC素子の

他、バイメタル素子、SMA素子などを用いることができる。非復帰型素子には、温度ヒューズ、パターンヒューズなどを用いることができる。

【0013】

図1は、リチウム二次電池10に本発明に係る電流遮断素子11を接続した状態を示す回路図である。電流遮断素子11は、直列に接続されたPTC素子12と非復帰型素子13からなり、非復帰型素子13は電池パックの外部負極端子14と接続されている。リチウム二次電池10の正極は電池パックの外部正極端子15と接続されている。

【0014】

図2は、図1の回路図で示される接続状態を有する電池パックの要部斜視図であり、図3はその電池パックの分解図である。

リチウム二次電池20の電池ケースは内部の正極と導通しており、電池ケースの一端面の中心部には、周囲から絶縁された状態で、内部の負極と導通する負極端子21が設けられている。負極端子21は、ほぼ平板状のPTC素子22の一端部22aと対面して接続されており、PTC素子の他の部分は、絶縁板23を介して、電池ケースの端面片側と対面させてある。そして、PTC素子の他端部22bは、負極側留め金24により、基板25上に設けられた非復帰型素子35の負極側と接続されている。図2では、負極側留め金24の一部がL字型に描かれているが、実際には、図3に示すように鉤型になつてPTC素子の他端部22bを挟み込んでいる。

【0015】

一方、電池ケースの端面の反対側は、正極側留め金26により、基板25上に設けられた非復帰型素子の正極側と接続されている。基板25は、電池ケースの端面の両側部に設けられたスペーサ27、28によって水平に支えられている。基板25の上には、その基板上の外部正極端子と外部負極端子の位置に応じた開口を有するカバー30が被せられている。電池ケースの側部全面はフィルム状外装材31によって被覆されており、電池ケースの底部には、外装材を固定するための底板32が配されている。図示されていないが、基板25と電池ケース端面との間の空隙は、絶縁樹脂で封止されている。

図4に、カバー30と底板32を固定した状態の電池パック40の斜視図を示す。

【0016】

PTC素子は、所定の作動温度に達すると、その抵抗値が急峻に上昇するため、過充電や過電流により電池温度が上昇した際には、電流値を小さくしたり、電流を遮断したりする機能を有する。そして、PTC素子が故障して電流を抑制もしくは遮断することができない場合には、PTC素子と直列に接続されている非復帰型素子が過電流や温度を感知して切断し、電流が完全に遮断される。

【0017】

PTC素子が正常に作動した場合には、やがてPTC素子温度が復帰温度まで低下し、その抵抗値が低下すると、再び回路に正常電流が流れるようになる。一方、一旦非復帰型素子が作動すると、もはや回路に電流を復帰させる手段がないため、電池パックは使用不能となるが、非復帰型素子が作動する程の高温に暴露された二次電池は、その後、正常な性能を期待することができないため、事実上の不利益はない。むしろ、損傷した二次電池に電流が流れなくなることから、電池パックの安全性は向上することになる。

【0018】

二次電池の温度が90°C以上に上昇すると、セパレータが損傷するなどして、正常な充放電特性が得られなくなることから、非復帰型素子の作動温度を90°C以上に設定しても大きな不利益はない。

ただし、非復帰型素子の作動温度は、二次電池の熱暴走を抑制できる温度に設定する必要がある。電池パックの温度が一旦150°C以上にまで上昇すると、二次電池は極めて不安定な状態となるため、その後に電流を遮断しても、もはや熱暴走を抑制することができない場合がある。熱暴走が起り始めるしきい値は150°C以上であると考えられる。

【0019】

二次電池が極めて不安定な状態の場合、たとえ安定性の高い正極活物質と好適な非水電解質を用いた場合であっても、熱暴走を抑止することが困難となる傾向がある。従って、非復帰型素子の作動温度は150°C未満、好ましくは140°C以下、さらに好ましくは130°C以下に設定する必要がある。

【0020】

一方、電池温度が所定のしきい値に至る前に電流を遮断できれば、安定性の高い正極活物質や好適な非水電解質を用いることによる安全性向上の効果は飛躍的に高くなる。たとえ正極活物質や非水電解質の最適化を行ったとしても、温度が一定のしきい値に達した場合には、その程度の安定化効果は誤差範囲となり、もはや熱暴走を抑止することはできないが、その一步手前で電流を遮断することにより、正極活物質や非水電解質の最適化の効果が電池パックの安全性に大きく寄与することになる。逆に、しきい値の一步手前で電流を遮断した場合であっても、正極活物質や非水電解質の種類によっては熱暴走を抑止できない場合がある。

【0021】

電池の安全性を高める観点からは、正極活物質として、リチウム、コバルトおよびマグネシウムを含む複合酸化物を用いることが好ましい。このような複合酸化物には、一般式： $L_i z C o_{1-x-y} M g_x M y O_2$ で表されるものを挙げることができる。ここで、元素Mは、Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaよりなる群か

ら選択される少なくとも1種であり、x、yおよびzは、それぞれ $0.005 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.03$ および $0.97 \leq z \leq 1.02$ を満たすことが好ましい。

z値が、0.97未満では、活物質の容量が不十分になり、1.02を超えると、リチウムが過剰になりすぎ、活物質が比較的強いアルカリ性を呈して不都合を生じる。

【0022】

10 マグネシウムは、酸素との結合力が非常に高いと考えられている。従って、活物質の原料混合物にマグネシウム源を添加することにより、活物質に酸素欠損が生じるのを抑制する効果が得られる。また、マグネシウムには、活物質の合成の際に、粒子の焼結を抑制する効果があると考えられる。xが0.005未満では、Mgが少なすぎて、十分に安定な活物質が得られない。一方、xが0.1を超えると、Mgが多すぎて、活物質の容量低下が問題になる。ただし、容量低下が許容できる範囲では、Mg量が多いほど好ましく、できれば $0.08 \leq x$ であることが好ましい。

【0023】

元素Mは、二次電池のサイクル特性の向上のために必要な元素である。Al、Ti、Sr、Mn、NiおよびCaのなかでは、特に、Al、Mn、Niを用いることが好ましい。元素Mの効果を得るには、少なくとも $0.01 \leq y$ を満たす必要があるが、 $0.03 < y$ になると、活物質の容量低下が問題になる。

【0024】

一方、負極には、従来からリチウムイオン二次電池に用いられている材料を特に限定なく用いることができるが、炭素材料を負極活物質として用いることが好ましい。

【0025】

電池の安全性を高める観点からは、非水電解質として、エチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンからなる非水溶媒に溶質を溶解したものを用いることが好ましい。電池の安全性を極めて高く保持するには、非水溶媒におけるエチレンカーボネートの含有率を10～50体積%、γ-ブチロラクトンの含有率を10～90体積%とすることが好ましい。

【0026】

エチレンカーボネートの含有率が10体積%未満では、γ-ブチロラクトンの分解を防ぐ効果を有するエチレンカーボネート由来の被膜が負極上に充分に形成されず、エチレンカーボネートの含有率が50体積%を超えると、電池の低温放電特性が低下する。

γ-ブチロラクトンの含有率が10体積%未満では、過充電時における電池の安全性を高める効果が不十分となり、γ-ブチロラクトンの含有率が90体積%を超えると、負極上でのγ-ブチロラクトンの分解を防止するこ

とが困難になる。

【0027】

微多孔性ポリエチレン樹脂からなるセパレータは、エチレンカーボネートおよびユーブチロラクトンからなる非水溶媒で濡れにくいため、電池の製造工程において電解液の注液に時間がかかる傾向がある。注液時間を短縮するためには、このような電解液に、さらに、ジエチルカーボネートを添加することが有効である。非水溶媒におけるジエチルカーボネートの含有率が高いほど、セパレータが電解液で濡れやすくなり、電解液の注液時間は短縮されるが、電池の安全性を高める効果が小さくなる。非水溶媒におけるジエチルカーボネートの含有率は、50体積%以下、好ましくは30体積%以下が好適である。

【0028】

溶質には、従来からリチウムイオン二次電池に用いられている材料を特に限定なく用いることができるが、リチウム塩を用いることが好ましく、例えばLiPF₆、LiBF₄などを用いることができる。これらの塩は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】

復帰型素子は、確実に非復帰型素子よりも前に作動する必要があることから、復帰型素子の作動温度は、非復帰型素子の作動温度よりも10°C以上低いことを要する。そのように設計された電池パックは、復帰型素子により電流が遮断される可能性は高くなるものの、電池パックが使用不可となる可能性を低くすることができる。

復帰型素子が電流を復帰させる復帰温度は40~60°Cに設定することが好ましい。復帰温度と作動温度との間には、10~50°Cの温度差を設けることが好ましい。

【0030】

パターンヒューズは、温度感応素子としての一面も有するが、大電流が回路を流れることを前提に作動する。一方、温度ヒューズの作動には、大電流が回路を流れた場合はもちろん、電流が小さい場合にも電池温度が上昇すれば作動する。従って、パターンヒューズよりも温度ヒューズを用いる方が安全性の面ではメリットが大きい。ただし、コスト面では、パターンヒューズの方が有利である。

【0031】

【実施例】

次に、本発明の電池パックについて実施例に基づいて説明する。

《実施例1》

(イ) 正極の作製

コバルト源である酸化コバルトと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、リチウムとを、1:1.01のモル比で含む原料混合物を得た。

次に、得られた原料混合物を、900°Cで、空気券団気

下で10時間焼成することにより、正極活性物質Li

1.01CoO₂を得た。

【0032】

100重量部の上記Li1.01CoO₂に、導電剤としてアセチレンブラックを3重量部、結着剤としてポリ四フッ化エチレンを7重量部、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液を100重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。次いで、厚さ30μmのアルミニウム箔芯材の両面に前記正極合剤を塗布し、乾燥した。次いで、乾燥した塗膜を芯材とともにローラで圧延し、所定寸法に裁断して、正極とした。正極には、アルミニウム製正極リードを溶接した。

【0033】

(ロ) 負極の作製

鱗片状黒鉛を平均粒径が約20μmになるように粉碎・分級した。得られた鱗片状黒鉛100重量部に、結着剤としてスチレン/ブタジエンゴムを3重量部、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液を100重量部添加し、攪拌・混合し、ペースト状負極合剤を得た。次いで、厚さ20μmの銅箔芯材の両面に前記負極合剤を塗布し、乾燥した。次いで、乾燥した塗膜を芯材とともにローラで圧延し、所定寸法に裁断して、負極とした。負極には、ニッケル製負極リードを溶接した。

【0034】

(ハ) 非水電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との体積比30:70の混合溶媒に、1mol/Lの濃度でLiPF₆を溶解して、非水電解液を調製した。

30 【0035】

(二) 電池の組み立て

図5に示すようなりチウムイオン二次電池を組み立てた。

正極と負極とを、厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを介して巻回して、電極群70を構成した。正極と負極には、それぞれアルミニウム製正極リード71およびニッケル製負極リード72を溶接した。電極群の上部にポリエチレン樹脂製の絶縁板73を装着し、電池ケース74内に収容した。正極リードの他端40は、下記の所定の安全弁77を有する封口板78の下面にスポット溶接した。負極リードの他端は、封口板の中心部にある端子孔に絶縁材料76を介して挿入されているニッケル製負極端子75の下部と電気的に接続した。電池ケースの開口端部と封口板の周縁部とをレーザ溶接してから、封口板に設けてある注入孔から所定量の非水電解液を注液した。最後に注入孔をアルミニウム製の封栓79で塞ぎ、レーザー溶接で注液孔を密封して、電池を完成させた。

【0036】

50 (ホ) 電池パックの作製

図2～4に示すような電池パックを100個作製した。本実施例では、直列に接続されたPTC素子と温度ヒューズからなる電流遮断素子を用いた。PTC素子の一端は、二次電池の負極端子と接続し、他端は所定の基板上に設けられた温度ヒューズの一端と接続した。温度ヒューズの他端は、基板上に設けられた電池パックの外部負極端子と接続した。正極と導通する二次電池の封口板は、前記基板上に設けられた外部正極端子と接続した。PTC素子には、作動温度90℃、電流復帰温度50℃、耐電圧28Vの素子を用いた。温度ヒューズには、作動温度130℃のものを用いた。

【0037】

（ヘ）電池パックの評価

PTC素子が短絡状態で破壊されるように所定の電圧を電池パックに印加した。その後、50Vの電圧を印加して、1200mAの電流値で、電池を過充電領域まで充電した。そして、二次電池の温度を上昇させて、温度ヒューズを作動させた。

温度ヒューズ作動後の電池パックの状態をしばらくの間、観察したところ、100個中2個の電池パックが発煙したが、残りの98個の電池に発煙は見られなかつた。

【0038】

《実施例2》

作動温度130℃の温度ヒューズの代わりに、作動温度140℃の温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様の電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、100個中3個の電池パックが発煙したが、残りの99個の電池に発煙は見られなかつた。

【0039】

《比較例1》

作動温度130℃の温度ヒューズの代わりに、作動温度150℃の温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様の電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、100個中10個の電池パックが発煙した。

【0040】

以上、実施例1、2と比較例1の結果から明らかなように、作動温度150℃の非復帰型素子を用いた場合には、作動温度150℃未満の非復帰型素子を用いた場合に比べ、極端に熱暴走を起こす電池パックの割合が増加した。

【0041】

《実施例3》

コバルトと、マグネシウムとを、0.945:0.05のモル比で含む共晶水酸化物を調製した。

この共晶水酸化物と、水酸化アルミニウムと、炭酸リチウムとを混合し、コバルトと、マグネシウムと、アルミニウムと、リチウムとを、0.945:0.05:0.005:1.01のモル比で含む原料混合物を得た。

次に、得られた原料混合物を、1050℃で、空気雰囲気下で10時間焼成することにより、正極活物質Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O₂を得た。

【0042】

Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O₂の代わりに、上記Li_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O₂を用いたこと以外、実施例1と同様にして、正極を作製し、二次電池を作製した。

こうして得られた二次電池を用い、作動温度140℃の温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、100個の電池パックの全てにおいて、発煙が観測されなかつた。最も表面温度が上昇した電池の当該表面温度は、155℃であった。

【0043】

《比較例2》

実施例3で作製したのと同様の正極活物質としてLi_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O₂を含む二次電池を用い、作動温度150℃の温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、100個中10個の電池パックが発煙した。

【0044】

以上、実施例3と比較例2の結果から明らかに、過充電安定性の高い正極活物質を用いた場合には、実施例1で用いた非復帰型素子の作動温度（130℃）よりも10℃高い作動温度（140℃）を有する非復帰型素子を用いているにもかかわらず、発煙した電池の個数は30 100個中0個であった。一方、作動温度150℃の非復帰型素子を用いた場合には、たとえ過充電安定性の高い正極活物質を用いても、熱暴走を起こす電池の割合を比較例1より低くすることができなかつた。

【0045】

《実施例4》

30体積%のエチレンカーボネートと70体積%のγ-ブチロラクトンとの混合溶媒に、1mol/Lの濃度でLiBF₄を溶解して、非水電解液を調製した。こうして得られた非水電解液を用いたこと以外、実施例40 3と同様にして、正極活物質としてLi_{1.01}Co_{0.945}Mg_{0.05}Al_{0.005}O₂を含む二次電池を作製した。

こうして得られた二次電池を用い、作動温度140℃の温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、100個の電池パックの全てにおいて、発煙が観測されなかつた。しかも、最も表面温度が上昇した電池の当該表面温度は、144℃であった。

【0046】

《比較例3》

実施例4で作製したのと同様の非水溶媒としてエチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンを含む二次電池を用い、作動温度150°Cの温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、100個中10個の電池パックが発煙した。

【0047】

以上、実施例4と比較例3の結果から明らかなように、過充電安定性の高い非水溶媒を用いた場合には、実施例1で用いた非復帰型素子の作動温度(130°C)よりも10°C高い作動温度(140°C)を有する非復帰型素子を用いているにもかかわらず、発煙した電池の個数は100個中0個であった。一方、作動温度150°Cの非復帰型素子を用いた場合には、たとえ過充電安定性の高い非水溶媒を用いても、熱暴走を起こす電池の割合を比較例1より低くすることができなかった。

実施例3では、電池の表面温度が最高で155°Cに達したのに対し、実施例4では、電池の表面温度が最高で144°Cにしか達しなかった。従って、実施例3の電池パックよりも、実施例4の電池パックの方が、安全性が高められていると考えられる。

【0048】

《実施例5》

正極活物質の調製において、水酸化アルミニウムの代わりに、それぞれ酸化チタン、水酸化ストロンチウム、酸化マンガン、水酸化ニッケルおよび水酸化カルシウムを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、正極活物質 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Sr}_{0.005}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。

【0049】

$\text{Li}_{1.01}\text{CoO}_2$ の代わりに、上記のいずれかの活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、正極を作製し、二次電池を作製した。

こうして得られた二次電池を用い、作動温度140°Cの温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、いずれの活物質を用いた場合にも、100個の電池パックの全てにおいて、発煙が観測されなかった。

【0050】

《実施例6》

30体積%のエチレンカーボネートと70体積%の γ -ブチロラクトンとの混合溶媒に、1mol/Lの濃度で LiPF_6 を溶解して、非水電解液を調製した。

こうして得られた非水電解液を用いたこと以外、実施例

3と同様にして、正極活物質として $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ を含む二次電池を作製した。

こうして得られた二次電池を用い、作動温度140°Cの温度ヒューズを用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池パックを作製し、実施例1と同様に評価した。その結果、100個の電池パックの全てにおいて、発煙が観測されなかった。

以上より、リチウム塩として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いても、実施例4と同様の高度な安全性を有する電池パックが得られることがわかった。

【0051】

【発明の効果】

本発明によれば、安価で製造可能であり、かつ、高度な安全性を有するリチウムイオン二次電池の電池パックを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム二次電池に本発明に係る電流遮断素子を接続した状態を示す回路図である。

【図2】本発明の電池パックの一例の要部斜視図である。

【図3】図2の電池パックの分解図である。

【図4】カバーと底板を固定した状態の本発明の電池パックの一例の斜視図である。

【図5】リチウム二次電池の一例の一部を切り欠いた部分斜視図である。

【符号の説明】

10 リチウム二次電池

11 電流遮断素子

30 12 PTC素子

13 非復帰型素子

14 外部負極端子

15 外部正極端子

20 リチウム二次電池

21 負極端子

22 PTC素子

22a PTC素子の一端部

22b PTC素子の他端部

23 絶縁板

40 24 負極側留め金

25 基板

26 正極側留め金

27、28 スペーサ

30 カバー

31 フィルム状外装材

32 底板

35 非復帰型素子

40 電池パック

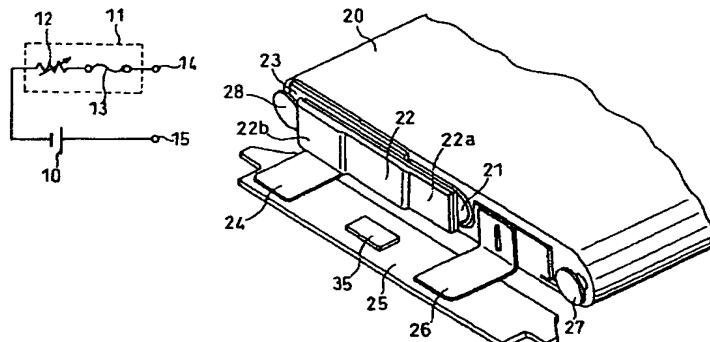
70 電極群

50 71 アルミニウム製正極リード

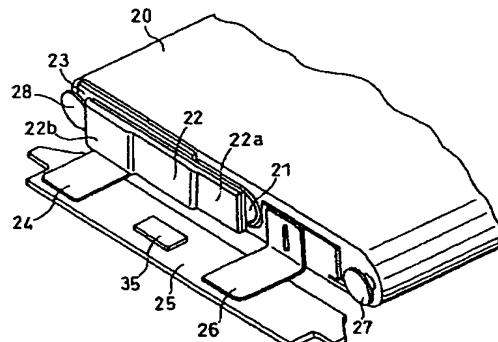
13
 72 ニッケル製負極リード
 73 ポリエチレン樹脂製の絶縁板
 74 電池ケース
 75 ニッケル製負極端子

14
 76 絶縁材料
 77 安全弁
 78 封口板
 79 アルミニウム製の封栓

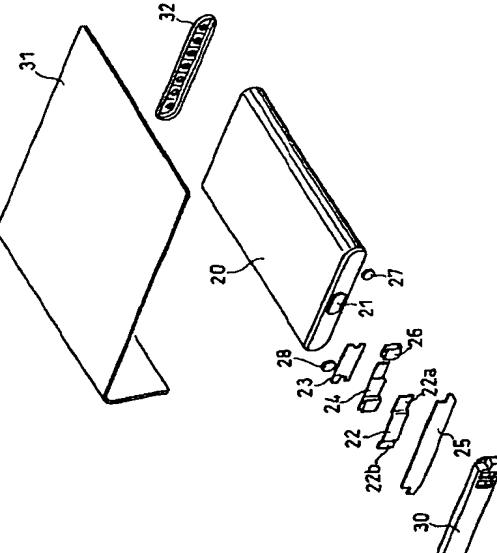
【図1】



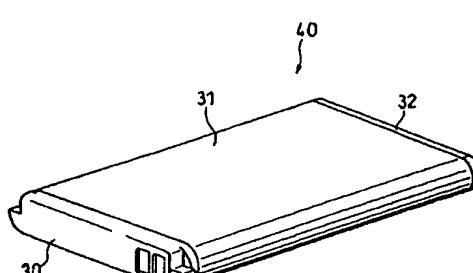
【図2】



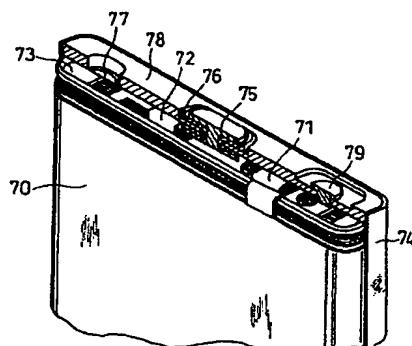
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 白澤 勝行
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 大田 晋志
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 5H022 AA09 CC02 CC08 EE01 KK01
 5H029 AJ12 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 BJ27
 DJ05 EJ01 HJ14
 5H050 AA15 AA19 BA17 CA08 CB08 DA20 EA02 FA05 HA02 HA14